

- 668 (1974).  
 [4] I. Olovson und D. H. Templeton, Acta crystallogr. 12, 832 (1959).  
 [5] R. M. Barrer und R. M. Gibbons, Trans. Faraday Soc. 59, 2569 (1963).  
 [6] W. Schirmer, P. Koelsch, H. Peters und H. Stach, 3. Int. Conf. Molecular Sieves, Zürich 1973.  
 [7] W. Basler und H. Lechert, 3. Int. Conf. Molecular Sieves, Zürich 1973.

- [8] V. I. Kvlividze, R. A. Brants, V. F. Kiselev und G. M. Bliznakov, J. Catalysis 13, 225 (1969).  
 [9] D. Deininger und B. Reimann, Z. physik. Chem. 251, 353 (1972).  
 [10] H. J. Hennig, Diplomarbeit, Hamburg 1971.  
 [11] V. I. Lygin, Zeolithe, ihre Synthese, Eigenschaften und Verwendung, Nauka, Moskau 1965.  
 [12] H. Lechert, Habilitationsschrift, Hamburg 1973.

(Eingegangen am 25. März 1975)

E 3105

BER. BUNSENSES, PHYS, CHEM, 79 530-535 (1975)

TM-77805

## Reaktionen des Butadiäns

### I. Die Reaktion mit Wasserstoffatomen

W. Schwanebeck und J. Warnatz

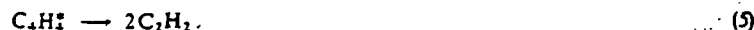
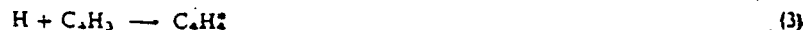
Physikalische Chemie II, Technische Hochschule Darmstadt

Freie Radikale / Massenspektroskopie / Reaktionskinetik

Die Reaktion von H-Atomen mit Butadiin wird bei Zimmertemperatur zwischen 1 mbar und 10 mbar untersucht. Der erste Reaktionsschritt besteht in einer H-Atom-Addition an das  $C_4H_2$ , die sich bei 1 mbar schon im Hochdruckbereich befindet:



Die anschließende H-Atom-Addition an das  $C_4H_3$ -Radikal befindet sich zwischen 1 mbar und 10 mbar im Übergangsbereich; schwingungsangeregtes  $C_4H_4^*$  wird entweder durch Stoß zu Buten-(1)-in-(3) stabilisiert oder zerfällt in zwei Acetylen-Moleküle:



Bei Zimmertemperatur ergibt sich für den Einleitungsschritt

$$k_1 = 1.3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

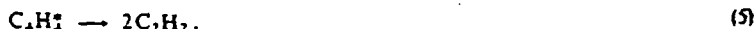
Als Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für den Verbrauch von Buten-(1)-in-(3) (Vinylacetylen) im H-Atom-Überschuß ergibt sich bei Zimmertemperatur

$$k_{C_4H_4} = 2.0 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

The reaction of H-atoms with butadiyne ( $C_4H_2$ ) was studied at room temperature in a pressure range between 1 mbar and 10 mbar. The primary step is an addition of H to  $C_4H_2$  which is in its high pressure range at  $p > 1$  mbar:



Under these conditions the following addition of a second H-atom lies in the transition region between low and high pressure range. Vibrationally excited  $C_4H_4^*$  can be deactivated to form Buten-(1)-yne-(3) ( $C_4H_4$ ) or decomposes into two  $C_2H_2$  molecules:



The rate constant at room temperature for the primary step is

$$k_1 = 1.3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

The second order rate constant for the consumption of Buten-(1)-yne-(3) in an H-atom excess at room temperature is

$$k_{C_4H_4} = 2.0 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

#### 1. Einleitung

Butadiin ( $C_4H_2$ ), auch Diacetylen genannt, entsteht sowohl bei der Hochtemperaturpyrolyse als auch in Flammen von Kohlenwasserstoffen. Bei der Lichtbogensynthese von Acetylen aus Erdgas fällt es ebenfalls mit an. Da Butadiin zur Zersetzung bzw. Polymerisation neigt, die unter Umständen explosionsartig verlaufen kann, ist man darauf bedacht, das

technisch produzierte Acetylen davon zu reinigen. Eine praktisch technische Bedeutung hat Butadiin nicht.

Andererseits spielt es aber in der Chemie brennstoffreicher Kohlenwasserstoff-Flammen, besonders von aliphatischen Brennstoffen, im Zusammenhang mit der Bildung höherer Kohlenwasserstoffe und von Ruß eine wichtige Rolle. Butadiin entsteht in der Oxidationszone solcher Flammen. Sein Kon-

zentrationverlauf ist der eines Zwischenproduktes und weist meist ein Maximum auf [1].

Da die Reaktionen von Butadiin in fetten Flammen bei ausreichender Radikalkonzentration rasch zum Aufbau höherer, ungesättigter Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffradikale führen, aus denen dann zum Teil letztlich Ruß gebildet wird, ist das Studium elementarer Reaktionen des Butadiins mit freien Atomen und Radikalen von Interesse. Darüber hinaus kann die Untersuchung der Kinetik dieser Reaktionen das Bild, das man sich von den Reaktionen anderer substituierter Acetylene z. B. mit Sauerstoff- oder Wasserstoffatomen gemacht hat, ergänzen und abrunden.

Da die Reaktion von O-Atomen mit Butadiin zu einem komplizierten Reaktionsgeschehen führt, in dessen Verlauf auch erhebliche H-Atom-Konzentrationen aufgebaut werden [2], soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit zuerst die Reaktion mit H-Atomen untersucht werden.

## 2. Experimentelles

### 2.1. Versuchsanordnung

Die Reaktionen werden in einem Strömungssystem aus Pyrex studiert, das über ein Molekularstrahl-Einlaßsystem mit einem Massenspektrometer verbunden ist. Ein halbschematischer Schnitt dieser Anordnung ist in Abb. 1 wiedergegeben.

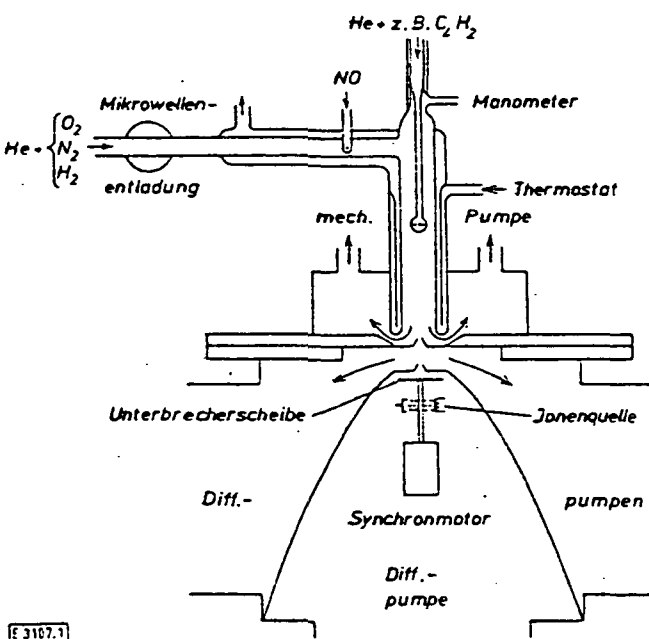


Abb. 1

Versuchsaufbau (Erläuterungen im Text)

Das Strömungssystem (Innendurchmesser 32 mm, effektive Länge etwa 15 cm) ist im Prinzip einem schon früher verwendeten ähnlich [3]. Wasserstoffatome werden in einem Seitenarm durch eine Mikrowellenentladung in einem He-H<sub>2</sub>-Gemisch (H<sub>2</sub>-Anteil kleiner als 1 Promille) erzeugt. Butadiin und die Eichgase werden ebenfalls verdünnt mit Helium durch die axial verschiebbare Sonde zugeführt. Der Doppelmantel des Strömungssystems kann durch umgepumpte Flüssigkeit thermostatisiert werden.

An die kegelförmige Probensonde am unteren Ende des Strömungssystems schließt sich ein Differenzpumpsystem an, das so konstruiert ist, daß der Abstand Sonde-Ionenquelle möglichst klein ist. Die Druckverhältnisse in den Vakuumkammern sind früher schon beschriebenen ähnlich [3]. Zur Gasanalyse dient ein Quadru-

pol-Massenspektrometer der Fa. Extranuclear, das in der Zeichnung nur durch die Ionenquelle angedeutet ist. Das an einem Justiertisch aufgehängte Massenspektrometer kann während des Betriebes horizontal in allen Richtungen bewegt werden, so daß die Ionenquelle in das Zentrum des Molekularstrahls gebracht werden kann.

Oberrhalb der Ionenquelle werden der Molekularstrahl und gleichzeitig ein Lichtstrahl durch eine rotierende Sektorscheibe unterbrochen: der periodisch unterbrochene Lichtstrahl liefert die Referenzfrequenz für die Verstärkung des modulierten massenspektrometrischen Ausgangssignals mit einem Lock-in-Verstärker.

### 2.2. Gasdosierung und Eichung des Massenspektrometers

Da die Reaktion von H-Atomen mit C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> sehr schnell verläuft, muß mit relativ geringen Mengen von Butadiin und Wasserstoff (siehe unten) gearbeitet werden. Zur Dosierung werden daher früher beschriebene [3] druckgeregelte Gasinlaßsysteme benutzt, mit denen sich Gasströme bis herunter zu 10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> auf ±1% genau konstant einstellen lassen. Zur Absolutmessung dieses Gasstromes leitet man ihn statt in das Strömungssystem in einen Kolben bekannten Volumens und bestimmt die Geschwindigkeit des Druckanstiegs in diesem Kolben.

Die Eichungen des Massenspektrometers mit Ausgangsstoffen und Produkten der Reaktion (siehe unten) werden unter den gleichen Bedingungen vorgenommen wie die Messungen; für jede einzelne Meßreihe werden die Eichfaktoren neu ermittelt. Die Proportionalität zwischen Absolutkonzentration im Strömungssystem und massenspektrometrischem Signal bei sonst gleichen Bedingungen ist dabei erfüllt.

### 2.3. Herkunft und Reinheit der verwendeten Gase

Butadiin wird nach einer Vorschrift von Reppe [4] dargestellt. Man setzt dabei käufliches Butin-(2)-diol-(1,4) zunächst mit Thionylchlorid zu 1,4-Dichlorbutin-(2) um. Diese Zwischenstufe wird anschließend mit NaOH-Lösung dehydrochloriert zu dem gewünschten Butadiin, das durch Sublimation bei -80°C gereinigt wird. Gaschromatographische und massenspektrometrische Analyse ergeben, daß das Butadiin dann höchstens 1% einer Verunreinigung mit der Summenformel C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>Cl besitzt. Beim Umgang mit dem C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> ist Vorsicht geboten, da es als Flüssigkeit bei Zimmertemperatur sehr zur Zersetzung neigt, die unter Umständen explosionsartig verlaufen kann. Bei Temperaturen um -80°C ist jedoch eine Aufbewahrung länger als eine Woche möglich.

Eine freundlicherweise von den Chemischen Werken Hüls zur Verfügung gestellte Probe Buten-(1)-in-(3) hatte nach massenspektrometrischer Analyse einen Reinheitsgrad von größer als 99% und wurde ungereinigt verwendet.

Wasserstoff und Helium (Fa. Messer Griesheim: Reinheitsgrad größer als 99,99%), Acetylen und Propin (Fa. Matheson; Reinheitsgrad größer als 99,6% bzw. 96%) und Äthylen (Fa. Messer Griesheim: Reinheitsgrad größer als 99,95%) werden aus Flaschen entnommen; Durchleiten des Wasserstoffs und des Heliums durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle reinigt diese Gase zusätzlich von Wasserspuren.

### 2.4. Versuchsbedingungen

Die Messungen werden bei Zimmertemperatur und Drücken zwischen etwa 1 mbar und 10 mbar ausgeführt. Das Verhältnis der Anfangskonzentrationen der Reaktionspartner variiert im Bereich

$$0.05 < \frac{[C_4H_2]_0}{[H]_0} < 20.$$

Die Absolutkonzentrationen werden dabei so gewählt, daß sich bei einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 10 m s<sup>-1</sup> die Reaktionszone über den gesamten Reaktor erstreckt.

Als Elektronenenergie in der Ionenquelle werden 19 eV gewählt, da bei dieser Energie Bruchstückbildung bei der Ionisierung weitgehend vermieden wird, andererseits die Empfindlichkeit des Massenspektrometers noch genügend groß ist.

### 3. Messergebnisse

#### 3.1. Reaktionsprodukte bei Butadiin-Überschuß

Bei großem Überschuß von Butadiin ( $[C_4H_2]_0/[H]_0 > 10$ ) beobachtet man (siehe Abb. 2) als Hauptprodukte der Reaktion  $C_2H_2$  ( $m = 26$  atomare Masseneinheiten) und  $C_4H_4$  ( $m = 52$ ). Als Nebenprodukte erhält man  $C_6H_6$  ( $m = 102$ ), dessen Ausbeute mit steigendem  $C_4H_2$ -Überschuß zunimmt (Abb. 3), außerdem  $C_4H_6$  ( $m = 54$ ) und  $C_3H_4$  ( $m = 40$ ), deren Ausbeuten mit steigendem  $C_4H_2$ -Überschuß abnehmen. Bei Variation des  $C_4H_2$ -Überschusses erkennt man, daß die Massenspektren bei  $m = 63, 74, 76, 78$  und  $88$  an die bei  $m = 102$  gekoppelt sind; analog verhalten sich die Signale bei  $m = 39$  und  $m = 54$ . Diese Massenspektren lassen sich also sehr wahrscheinlich durch Bruchstückionen von  $C_3H_6$  bzw.  $C_4H_8$  erklären (siehe auch [5]).

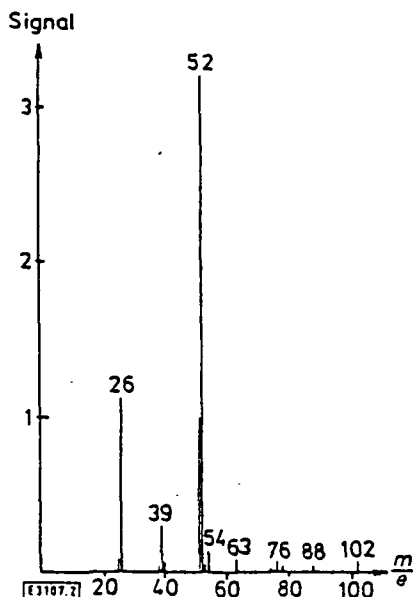


Abb. 2

Massenspektrum der Produkte der Reaktion  $H + C_4H_2$ ;  $[C_4H_2]_0 = 7,73 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $[H]_0 = 0,35 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $P = 10,0 \text{ mbar}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ , Reaktionszeit  $\sim 8 \text{ ms}$

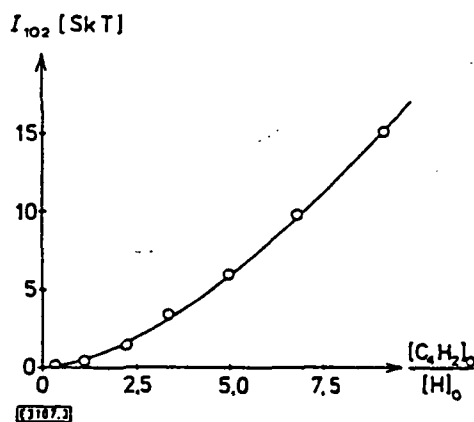


Abb. 3

$C_6H_6$ -Ausbeute als Funktion des Butadiin-Überschusses:  $[H]_0 = 0,80 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $P = 3,82 \text{ mbar}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ , Reaktionszeit  $\sim 8 \text{ ms}$

Auffällig ist, daß bei der Reaktion von  $C_4H_2$  mit H-Atomen im Gegensatz zur Reaktion mit O-Atomen keine polymeren Produkte gebildet werden [2].

Die Aufstellung einer C-Atom-Bilanz bei verschiedenen Butadiin-Überschüssen zeigt, daß mit  $C_4H_4$ ,  $C_2H_2$  und  $C_6H_6$  die Haupt-

produkte der Reaktion erfaßt sind (Abb. 4). Zur Ermittlung der massenspektrometrischen Empfindlichkeiten wird dabei angenommen, daß es sich beim  $C_4H_4$  um Buten-(1)-in-(3) (Vinylacetylen) handelt (siehe unten); für das nicht wesentlich an dieser Bilanz beteiligte  $C_6H_6$  wird derselbe Eichfaktor wie für das  $C_4H_4$  angenommen.

#### C-Atom-Bilanz

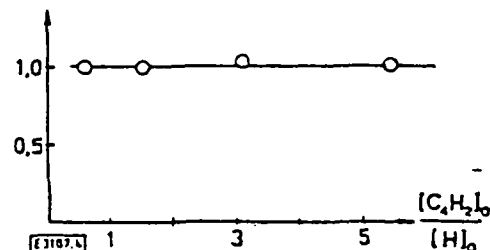


Abb. 4

C-Atom-Bilanz (Verhältnis der Kohlenstoff-Menge im verbrauchten  $C_4H_2$  und in den Produkten) bei verschiedenen Butadiin-Überschüssen;  $P = 3,49 \text{ mbar}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ , Reaktionszeit  $\sim 8 \text{ ms}$

#### 3.2. Reaktionsprodukte bei H-Atom-Überschuß

Bei niedrigeren  $C_4H_2$ -Überschüssen oder im H-Atom-Überschuß tauchen außer den vorher genannten Stoffen auch  $C_2H_4$ ,  $C_4H_6$ ,  $CH_4$  und  $H_2$  als Reaktionsprodukte auf (siehe Abb. 5). Außerdem zeigt sich, daß die Ausbeute an  $C_4H_4$  mit wachsendem H-Atom-Überschuß wieder abnimmt. Unter diesen Bedingungen wird das Reaktionsgeschehen also offensichtlich durch Folgereaktionen mit H-Atomen stark kompliziert (siehe unten).

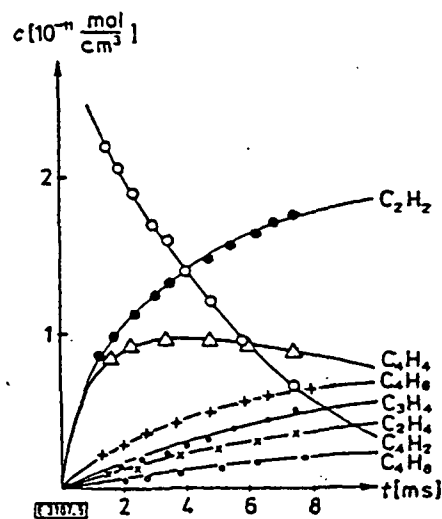


Abb. 5

Konzentrations-Zeit-Profile in der Reaktion  $H + C_4H_2$ ;  $[H]_0 = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $[C_4H_2]_0 = 0,40 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $P = 3,82 \text{ mbar}$ ,  $T = 298 \text{ K}$

#### 3.3. Reaktionsordnung und Reaktionsgeschwindigkeit

Eine Messung der Geschwindigkeit des H-Atom-Verbrauchs bei  $C_4H_2$ -Überschuß ist problematisch, da ein Bruchstückchen des Butadiins bei  $m = 1$  die Bestimmung der H-Atom-Konzentration stört. Die Messungen beschränken sich daher auf die Beobachtung des  $C_4H_2$ -Verbrauchs bei so stark überschüssiger H-Atom-Konzentration, daß diese während der Reaktion praktisch konstant bleibt.

Bei diesen Bedingungen ergibt sich, daß die Größe  $[C_4H_2]_0$  ist eine willkürlich wählbare Normierungskonzentration)

$$-\frac{d \ln [C_4H_2]_0 / [C_4H_2]_0}{dt}$$

proportional der jeweiligen mittleren H-Atom-Konzentration  $[H]_m$  ist (Abb. 6), jedoch unabhängig von der  $C_4H_2$ -Anfangskonzentration  $[C_4H_2]_0$  (Abb. 7). Für den Verbrauch des Butadiins gilt also ein Zeitgesetz zweiter Ordnung

$$-\frac{d[C_4H_2]}{dt} = k_{app}[H][C_4H_2]$$

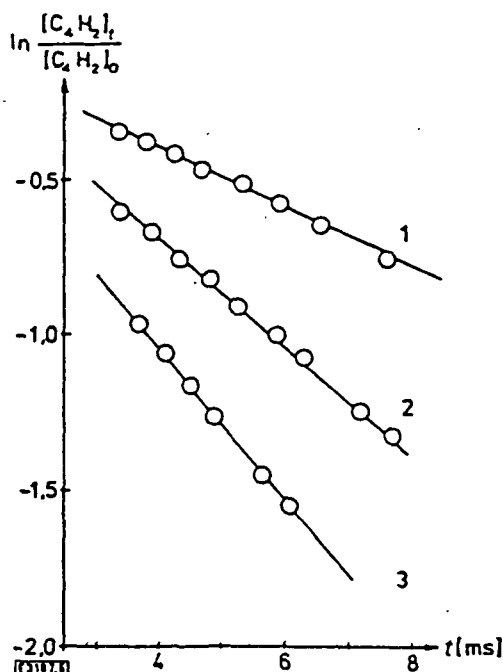


Abb. 6

Logarithmische Auftragung von  $[C_4H_2]$  als Funktion der Reaktionszeit bei verschiedenen mittleren H-Atom-Konzentrationen  $[H]_m$ ;  $[C_4H_2]_0 = 2,1 \cdot 10^{-12} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $P = 3,82 \text{ mbar}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ;  
1:  $[H]_m = 0,65 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$ ; 2:  $[H]_m = 1,36 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$ ;  
3:  $[H]_m = 1,63 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$

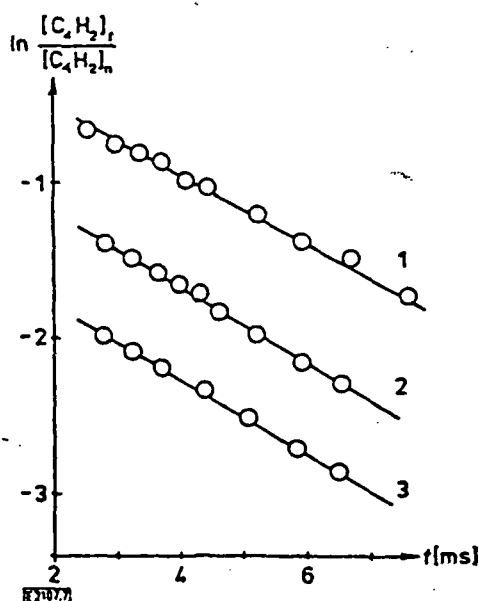


Abb. 7

Logarithmische Auftragung von  $[C_4H_2]$  als Funktion der Reaktionszeit bei verschiedenen  $C_4H_2$ -Anfangskonzentrationen  $[C_4H_2]_0$ ;  $[H]_m = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $P = 3,82 \text{ mbar}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $[C_4H_2]_0$  bedeutet eine willkürlich gewählte Normierungskonzentration;  
1:  $[C_4H_2]_0 = 0,99 \cdot 10^{-12} \text{ mol cm}^{-3}$ ; 2:  $[C_4H_2]_0 = 2,14 \cdot 10^{-12} \text{ mol cm}^{-3}$ ;  
3:  $[C_4H_2]_0 = 3,29 \cdot 10^{-12} \text{ mol cm}^{-3}$

bzw. in integrierter Form (bei großem H-Atom-Überschuß)

$$\ln \frac{[C_4H_2]_t}{[C_4H_2]_0} = -k_{app}[H]_m \cdot (t - t_0)$$

Als Zahlenwert für  $k_{app}$  erhält man

$$k_{app} = 1,3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Messungen bei verschiedenen Gesamtdrücken zwischen 1 mbar und 10 mbar ergeben, daß die Geschwindigkeitskonstante  $k_{app}$  in diesem Bereich druckunabhängig ist (Abb. 8).

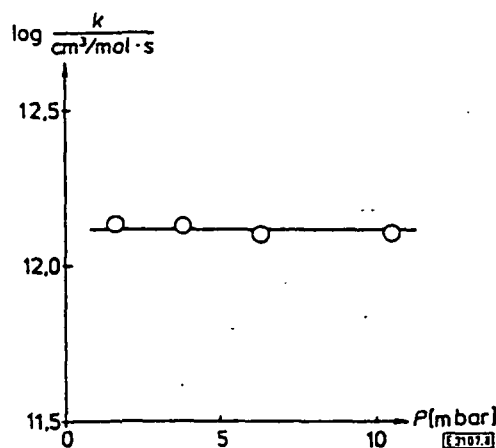


Abb. 8

Geschwindigkeitskonstante  $k_{app}$  bei verschiedenen Drücken;  
 $T = 298 \text{ K}$

### 3.4. Druckabhängigkeit der relativen Ausbeute von $C_2H_2$ und $C_4H_4$

Die relative Ausbeute der Hauptprodukte  $C_2H_2$  und  $C_4H_4$  zeigt eine starke Druckabhängigkeit, die in Abb. 9 dargestellt ist: Das Verhältnis von gebildetem  $C_4H_4$  und gebildetem  $C_2H_2$  ist proportional zum Gesamtdruck:

$$\frac{\Delta[C_4H_4]}{\Delta[C_2H_2]} = \text{const} \cdot P$$

Die Messungen werden zwischen 1 mbar und 10 mbar bei so großem Butadiin-Überschuß ausgeführt ( $[C_4H_2]_0/[H]_0 > 10$ ), daß  $C_2H_2$  und  $C_4H_4$  praktisch die einzigen Produkte sind und Folgereaktionen von H-Atomen nicht mehr stören können (siehe Abschnitt 3.1).

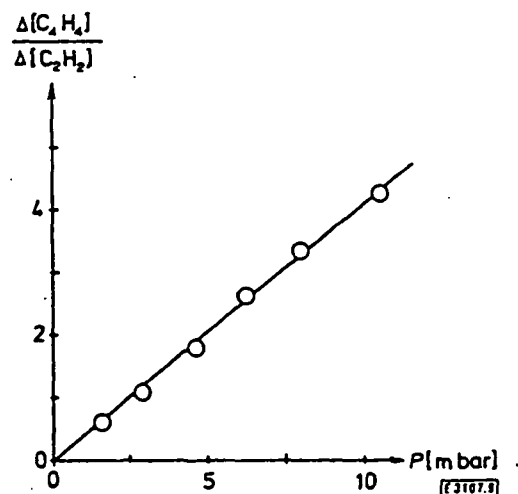


Abb. 9

Verhältnis der Konzentrationen von gebildetem  $C_4H_4$  und gebildetem  $C_2H_2$  bei großem Butadiin-Überschuß als Funktion des Gesamtdruckes

### 3.5. Ergebnisse über die Reaktion von H-Atomen mit Buten-(1)-in-(3)

Folgereaktionen von H-Atomen in der Reaktion mit Butadiin sind am ehesten zu erwarten; mit den Hauptprodukten  $C_4H_4$  und  $C_2H_2$ . Die Reaktion mit Buten-(1)-in-(3) (Vinylacetylen) wird daher isoliert untersucht. (Die Reaktion von H-Atomen mit  $C_2H_2$  ist ausführlich untersucht worden; siehe z. B. [6].)

Vom Buten-(1)-in-(3) stand nur etwa ein Hundertstel Mol zur Verfügung; es kann daher nur über die Reaktionsgeschwindigkeit und einige Übersichtsmessungen über die Reaktionsprodukte berichtet werden.

Danach erscheinen bei etwa gleichgroßen Anfangskonzentrationen von H-Atomen und  $C_4H_4$  als Hauptprodukte  $C_2H_4$ ,  $C_3H_4$  und  $C_4H_6$ , wobei das  $C_4H_6$  bei  $m = 39$  wieder ein Bruchstückchen besitzt, dessen Signal größer als das des Moleküls ist (siehe Abschnitt 3.1). Als Nebenprodukte (jeweils einige Prozent der Gesamtausbeute) erscheinen  $C_4H_8$ ,  $CH_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$  und  $C_2H_2$ ; außerdem in sehr kleinen Mengen  $C_3H_{10}$  ( $m = 106$ ).

Als Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für den Verbrauch des  $C_4H_4$  im H-Atom-Überschuß ergibt sich bei Zimmertemperatur (Abb. 10)

$$k_{C_4H_4} = 2,0 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

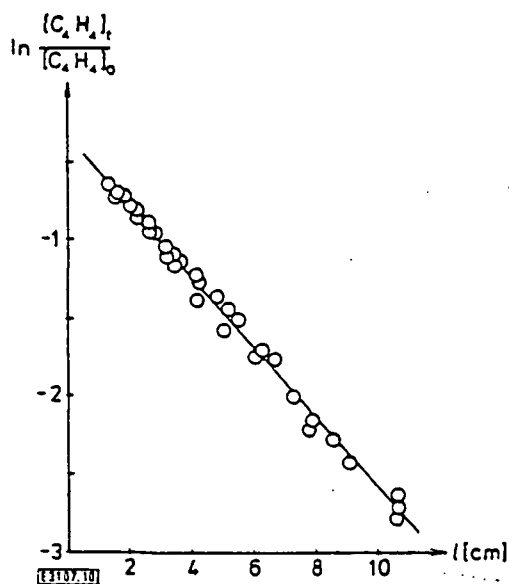


Abb. 10

Logarithmische Auftragung von  $[C_4H_4]$  als Funktion des Abstandes Mischsonde-Probenentnahmesonde;  $[H]_m = 1,56 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $[C_4H_4]_0 = 0,040 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $P = 3,49 \text{ mbar}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ , Strömungsgeschwindigkeit  $v = 14,0 \text{ m s}^{-1}$

## 4. Diskussion

### 4.1. Reaktionsmechanismus bei Butadiin-Überschuß

Aus einer Reihe von Untersuchungen über Reaktionen von H-Atomen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffradikalen ist bekannt, daß der Einleitungsschritt bei Abwesenheit von Alkylgruppen immer aus einer H-Atom-Addition an eine Mehrfachbindung besteht. Das auf diese Art entstandene schwingungsangeregte Teilchen kann dann entweder durch Stoß stabilisiert werden oder in Produkte (z. B. auch die Ausgangsstoffe) zerfallen. (Literaturangaben z. B. in [7–9].)

Auch im vorliegenden Fall weisen die Messungen im  $C_4H_2$ -Überschuß (Entstehen von  $C_4H_4$  als Hauptprodukt

und Bildung des Rekombinationsproduktes  $C_8H_6$ ; siehe Abschnitt 3.1) auf diesen Mechanismus hin:

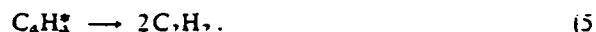


Ein Zerfall des angeregten  $C_4H_3$  in die Ausgangsstoffe



kann ausgeschlossen werden, da sonst die Geschwindigkeit des  $C_4H_2$ -Verbrauchs im H-Atom-Überschuß wegen der Konkurrenz der Reaktionen (–1) und (2) im Gegensatz zu den Meßergebnissen (Abschnitt 3.3) druckabhängig sein müßte. Ein Zerfall des  $C_4H_3^*$  in andere als die Ausgangsstoffe kann wegen der Endothermizität aller dieser Reaktionen bei den vorliegenden Versuchsbedingungen ausgeschlossen werden. Die H-Atom-Addition an das Butadiin befindet sich also im Hochdruckbereich.

Das Vorhandensein von  $C_2H_2$  und  $C_4H_4$  als Hauptprodukte im Butadiin-Überschuß zeigt, daß an das stabilisierte  $C_4H_3$  ein weiteres H-Atom addiert wird, wobei diesmal das dabei gebildete schwingungsangeregte  $C_4H_4^*$  vergleichbar schnell sowohl durch Stoß stabilisiert werden als auch zerfallen kann:



Sieht man ab von der nur unwesentlich am Gesamtumsatz beteiligten Rekombinationsreaktion (siehe Abb. 3)



so können die Reaktionen (1) bis (5) bei großem Butadiin-Überschuß ( $[C_4H_2]_0/[H]_0 > 10$ ) das Reaktionsgeschehen im wesentlichen beschreiben, da Folgereaktionen von H-Atomen mit  $C_2H_2$  [6] und  $C_4H_4$  (siehe Abschnitt 3.5) wegen ihrer geringen Geschwindigkeit eine Nebenrolle spielen.

Die Abhängigkeit des Verhältnisses  $\Delta[C_4H_4]/\Delta[C_2H_2]$  der Ausbeuten von  $C_4H_4$  und  $C_2H_2$  vom Druck  $P$  läßt sich dann mit diesem Mechanismus auf folgende Weise deuten. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  und  $k_4$  der Reaktionen (2) bzw. (4) werden etwa den Stoßzahlen entsprechen ( $k \approx 10^{14} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$ ). Außerdem kommt wegen der starken Verdünnung des Reaktionsgemisches (etwa tausendfach) praktisch nur Helium als Stoßpartner  $M$  in Frage.  $C_4H_3^*$  und  $C_4H_4^*$  werden also durch die Reaktionen (2) bzw. (4) so schnell wieder verbraucht, daß ihre Konzentrationen als quasistationär angenommen werden können. Damit ergibt sich in Übereinstimmung mit den Messungen (Abschnitt 3.4

$$\frac{\Delta[C_4H_4]}{\Delta[C_2H_2]} = \frac{k_4}{2k_3} [He] \sim P.$$

Aus Abb. 9 läßt sich dann die Lebensdauer des schwingungsangeregten  $C_4H_3^*$  (bezüglich Reaktion (5)) abschätzen zu  $\tau \approx 10^{-7} \text{ s}$ .

### 4.2. Reaktionsmechanismus bei H-Atom-Überschuß

Bei geringem Butadiin-Überschuß und bei H-Atom-Überschuß sind zusätzlich zum Mechanismus (1)–(6) noch Folge

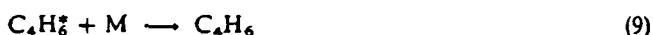
reaktionen von H-Atomen in Betracht zu ziehen, insbesondere mit den Hauptprodukten der Hydrierung,  $C_4H_4$  und  $C_2H_2$ .

Die Reaktion von H-Atomen mit  $C_2H_2$  ist ausführlich untersucht worden (siehe z. B. [6]); sie führt zur katalytischen Rekombination der H-Atome. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion ist relativ klein

$$k = 3,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bei } 303 \text{ K, } 5 \text{ mbar.}$$

so daß sie im vorliegenden Reaktionssystem  $H + C_4H_2$  keine wesentliche Rolle spielen kann. In Übereinstimmung damit entsteht bei H-Atom-Überschuß nur eine sehr kleine Menge  $H_2$ .

Über die Reaktion von H-Atomen mit  $C_4H_4$ -Isomeren gibt es in der Literatur keine Angaben. Die Messungen mit Buten-(1)-in-(3) im Rahmen dieser Arbeit weisen darauf hin, daß analog zur Reaktion mit Butadiin durch zweifache H-Atom-Addition ein angeregtes  $C_4H_6^*$  entsteht, das wieder durch Stoß stabilisiert werden oder zerfallen kann:



Die Art der Reaktionsprodukte läßt vermuten, daß dabei das  $C_4H_6^*$  sowohl zu  $CH_2$  und  $C_3H_4$  als auch zu  $C_2H_2$  und  $C_2H_4$  zerfällt. Dieses Verhalten ist verständlich, da das H-Atom sowohl am  $C_4H_4$  als auch am  $C_4H_5$  an verschiedenen Stellen addiert werden kann; es können also mehrere Isomere des  $C_4H_6^*$  vorhanden sein.

Als Nebenprodukte lassen sich dann erklären  $C_4H_8$  durch Hydrierung des  $C_4H_6$ ,  $C_8H_{10}$  durch Rekombination des  $C_4H_5$ -Radikals und  $CH_4$  und  $C_2H_6$  (außerdem  $C_2H_2$ ) durch Reaktion von H-Atomen mit  $C_3H_4$  [9, 11].

#### 4.3. Geschwindigkeit des Primärschrittes

Da auch bei Butadiin-Überschuß kein Hinweis darauf besteht, daß Butadiin in einer anderen Reaktion als (1) verbraucht wird, kann die Geschwindigkeitskonstante  $k_{exp}$  des  $C_4H_2$ -Verbrauchs im H-Atom-Überschuß als Geschwindigkeitskonstante des Primärschrittes (1) identifiziert werden. Damit finden auch die Messungen über die Reaktionsordnung des  $C_4H_2$ -Verbrauchs (Abschnitt 3.3) eine Erklärung. Es ergibt sich also

$$k_1 = 1,3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bei } 298 \text{ K.}$$

Der große Zahlenwert von  $k_1$  bei Zimmertemperatur deutet darauf hin, daß Reaktion (1) in Übereinstimmung mit Meßer-

gebnissen über H-Atom-Additionen an andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe [7-9] eine geringe Aktivierungsenergie besitzt.

#### 4.4. Die Struktur des Reaktionsproduktes $C_4H_4$

Bei der Auswertung der Meßergebnisse über die Reaktion von H-Atomen mit Butadiin und in der bisherigen Diskussion wurde angenommen, daß es sich beim Reaktionsprodukt  $C_4H_4$  um Buten-(1)-in-(3) (Vinylacetylen) handelt. Für diese Annahme sprechen folgende Tatsachen:

- a) Die C-Atom-Bilanz der Reaktion stimmt, wenn als massenspektrometrischer Eichfaktor für das gebildete  $C_4H_4$  derjenige des Buten-(1)-in-(3) verwendet wird (Abschnitt 3.1).
- b) Modellrechnungen für Versuchsbedingungen, bei denen das entstandene  $C_4H_4$  durch überschüssige H-Atome wieder verbraucht wird (Abb. 5), ergeben für die Reaktion  $H + C_4H_4$  dieselbe Geschwindigkeitskonstante ( $k = 1,8$  bis  $2,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) wie die isolierte Untersuchung der Reaktion von H-Atomen mit Buten-(1)-in-(3) (Abschnitt 3.5).
- c) Untersuchungen über die Pyrolyse von Buten-(1)-in-(3) [12, 13] ergeben ebenso wie die vorliegenden Messungen  $C_2H_2$  als Hauptprodukt des  $C_4H_4$ -Zerfalls.

Herrn Prof. Dr. K. H. Homann danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit und viele hilfreiche Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung des benutzten Massenspektrometers und finanzielle Unterstützung und den Chemischen Werken Huls für eine Probe Buten-(1)-in-(3).

#### Literatur

- [1] K. H. Homann und H. Gg. Wagner, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 20 (1965).
- [2] K. H. Homann, W. Schwanebeck und J. Warnatz, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 79, 536 (1975).
- [3] K. H. Homann, W. C. Solomon, J. Warnatz, H. Gg. Wagner und C. Zeitzsch, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 74, 585 (1970).
- [4] W. Reppe, Liebigs Ann. Chem. 596, 78 (1955).
- [5] A. Cornu und R. Massot, Compilation of Mass Spectral Data, Heyden and Son, London 1966.
- [6] K. Hoyeremann, H. Gg. Wagner und J. Wolfrum, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 72, 1004 (1968).
- [7] B. A. Thrush, Progr. React. Kin. 3, 63 (1965).
- [8] J. A. Kerr und M. J. Parsonage, Evaluated Kinetic Data on Gas Phase Addition Reactions, Butterworths, London 1972.
- [9] H. Gg. Wagner und R. Zellner, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 76, 667 (1972).
- [10] H. Gg. Wagner und R. Zellner, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 76, 440 (1972).
- [11] H. Gg. Wagner und R. Zellner, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 76, 518 (1972).
- [12] C. F. Cullis und I. A. Read, Trans. Faraday Soc. 66, 920 (1970).
- [13] S. S. Abadzhev und V. U. Shevchuk, Khim. Prom. 41, 891 (1965).

(Eingegangen am 26. März 1975) E 3107